## rowers by Dialog

## PHOTOCATALYST BODY

**Publication Number:** 10-066878 (JP 10066878 A)

Published: March 10, 1998

## **Inventors:**

NOGUCHI TOMOKO

- YOSHIKAWA MASAHITO
- KATO NOBUKO
- NAITO TOSHIO

## **Applicants**

• BRIDGESTONE CORP (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application Number:** 08-247307 (JP 96247307)

Filed: August 29, 1996

## **International Class (IPC Edition 6):**

- B01J-035/02
- B01J-035/02
- B32B-007/02
- C23C-014/06

## **JAPIO Class:**

- 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY--- Other)
- 12.6 (METALS--- Surface Treatment)
- 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY--- High Polymer Molecular Compounds)

## JAPIO Keywords:

- R057 (FIBERS--- Non-woven Fabrics)
- R125 (CHEMISTRY--- Polycarbonate Resins)

## Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deterioration irrespective of the kind of backing, to increase the crystallinity, orientation, etc., of a photocatalyst, and to improve photocatalytic activity by providing a substrate film such as a thin metal film and a thin metal oxide film between the backing and a photocatalyst film.

SOLUTION: In a photocatalyst body 1, a photocatalyst film 4 is formed on a backing 2 through a substrate film 3. As regards the backing 2, its material and shape are not restricted in particular, and an

organic material such as a fabric or nonwoven fabric of a plastic material such as poly(methyl methacrylate) and silicone, synthetic fibers, natural fibers, semisynthetic fibers, etc., an inorganic material such as glass, quartz, ceramics, and silica, a metallic material such as aluminum and stainless steel, and others are used. The substrate film 3 is not restricted particularly, for example, a thin metal film of Ti, Al, Co, etc., and a thin metal oxide film of SiO, SiO(sub 2), BeO, etc., are named. A metal oxide film of TiO(sub 2), ZnO, WO(sub 3), Fe(sub 2)O(sub 3), SrTiO(sub 3), etc., is used as the photocatalyst film 4.

**JAPIO** 

© 2006 Japan Patent Information Organization. All rights reserved. Dialog® File Number 347 Accession Number 5783778

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-66878

(43)公開日 平成10年(1998) 3月10日

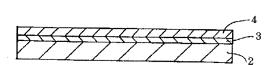
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
B 0 1 J	35/02			B01J 3	35/02		J
		3 1 1				3 1 1 2	Z
B 3 2 B	7/02	103		B 3 2 B	7/02	103	
C 2 3 C	14/06			C 2 3 C	14/06	I	
				審査請求	未請求	請求項の数 5	FD (全 5 頁)
(21)出願番号	<b></b>	特願平8-247307		(71)出願人	0000052	78	
					株式会社	<b>生プリヂストン</b>	
(22)出願日		平成8年(1996)8	月29日		東京都中	中央区京橋1丁目	月10番1号
				(72)発明者	野口 智	<b>聖子</b>	
					東京都人	N平市小川東町 3	3 - 3 - 6 - 310
				(72)発明者	吉川牙	雀人	
					東京都久	<b>小平市上水本町</b> 3	3-16-15-102
				(72)発明者	加藤	言子	
					東京都小	小平市喜平町3-	-2-6-108
				(72)発明者	内藤	等夫	
					神奈川県	具川崎市宮前区思	<b>編</b> 969-1
				(74)代理人	弁理士	小島 隆司	(外1名)
				1			

### (54)【発明の名称】 光触媒体

## (57)【要約】

【解決手段】 基材2上に下地膜3を介在させて光触媒 膜4を形成してなることを特徴とする光触媒体1。

【効果】 本発明の光触媒体は、基材を劣化させること なく長時間使用することが可能であると共に、光触媒膜 の光触媒活性を良好に発揮させることができ、光触媒膜 が薄い場合であっても高い光触媒活性が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に下地膜を介在させて光触媒膜を 形成してなることを特徴とする光触媒体。

【請求項2】 基材が有機系材料からなる請求項1記載の光触媒体。

【請求項3】 下地膜が金属薄膜又は金属酸化物薄膜である請求項1又は2記載の光触媒体。

【請求項4】 下地膜が、金属ターゲットを用いてスパッタリングを行うことによって得られる金属薄膜、又は酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属タ 10 ーゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物薄膜であると共に、光触媒膜が、酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物膜である請求項1、2又は3記載の光触媒体。

【請求項5】 基材がプラスチックフィルムからなり、 該プラスチックフィルムの表面に下地膜を介在させて光 触媒膜を形成してなると共に、このプラスチックフィル ムの裏面に粘着加工を施してなる請求項3又は4記載の 20 光触媒体。

## 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解等に有効に用いられる光触媒体に関する。

## [0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、 TiO2, ZnO, WO3, Fe2O3, SrTiO3等の 金属酸化物が光触媒として水浄化、空気浄化、消臭、油 30 分の分解などに広く使用されている。このような光触媒 は、通常粉末状で用いられている。この粉末状の光触媒 を固定化するためには、例えば粉末にバインダーとして 樹脂やゴムなどを混ぜて練り、それを基材に塗って数百 ℃で焼結させるバインダー固定法がある。また、光触媒 を基材に膜状に密着させる方法として金属アルコキシド 溶液を用いてゲルコーティング膜を作成し、それを数百 ℃で加熱するゾルーゲル法で得た金属酸化物膜を光触媒 に用いることも知られている。しかし、バインダー固定 法もゾルーゲル法も、上述したように金属酸化物膜の作 40 成時に高温で加熱するため、耐熱性の基材しか用いるこ とができない。一方、スパッタリング法により得られる 金属酸化物膜を光触媒膜として用いれば、基材の種類を 選ばないで光触媒膜がコーティングされた光触媒体を得 ることができるが、この場合であっても、例えば有機物 質の基材を用いると、基材と光触媒膜が直接接触するた めに、基材自身が光触媒作用を受けて劣化したり、ま た、基材に例えばガラスなどのアモルファス(無定形、 非晶質)な材料を用いた場合、光触媒膜が薄い程、基材 の影響を受けてその結晶性や配向性が悪くなり、光触媒 50

膜の触媒活性が低下する可能性が生じる。

【0003】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、 担持する基材の種類を選ばず、取扱性及び耐久性に優れ るのみならず、触媒効率も良好な光触媒体を提供するこ とを目的とする。

### [0004]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、基材と光触媒膜との間に金属薄膜や金属酸化物薄膜などの下地膜を設けることにより、基材の種類によらず、その劣化を防止することができると共に、光触媒膜の結晶性や配向性などを高めることができ、これによって光触媒活性を向上させることができることを知見すると共に、この場合、特に下地膜及び光触媒膜として、スパッタリング法により得られる薄膜を使用すれば、基材の耐熱性も問題とならず、上記目的をより有効に達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0005】従って、本発明は(1)基材上に下地膜を介在させて光触媒膜を形成してなることを特徴とする光触媒体、(2)下地膜が金属薄膜又は金属酸化物薄膜である上記(1)の光触媒体、(3)下地膜が、金属ターゲットを用いてスパッタリングを行うことによって得られる金属薄膜、又は酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物薄膜であると共に、光触媒膜が、酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物膜である上記(1)又は(2)の光触媒体を提供する

【0006】以下、本発明につき図面を参照して更に詳 しく説明する。図1は、本発明の光触媒体の構成を説明 する光触媒体1の断面図である。この光触媒体1は、基 材2上に下地膜3を介在させて光触媒膜4を形成したも のである。ここで、該基材としては、その材質や形状は 特に限定されず、通常光触媒体の基材として用いられて いるものであればいずれのものでもよく、例えばポリメ チルメタクリレート、ポリカーボネート、シリコーン、 ポリスチレン等のプラスチック材、ポリエステル系、ポ リアミド系、ポリビニルアルコール系などの合成繊維、 天然繊維、半合成繊維等からなる織布又は不織布などの 有機系材料やガラス、石英、セラミックス、シリカ等の 無機質材料及びアルミ、ステンレス等の金属材料などの 無機系材料を使用することができるが、本発明は、基材 が有機系材料(有機物質)からなる場合に、特に効果的 である。

【0007】下地膜としては、上記基材と光触媒膜との間に介在させることができ、基材を劣化させることなく、光触媒膜の触媒活性を損わないものであれば、その種類は特に限定されず、例えばTi,AI,Co,C

r, Cu, Fe, Au, Ag, Pt, Pd, In, M g, Sn, Zn等の金属薄膜やSiO, SiO2, Be O, MgO, Al2O3, SnO2, ZrO2等の金属酸化 物薄膜などを挙げることができるが、本発明の目的を鑑 みれば、金属薄膜の場合、これらの中でも特にAg, N i, Cu, Au, Ti, Al, Pt, Pd等が好適に使 用され、金属酸化物薄膜の場合、光触媒活性を有さない SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>等が好適に使用さ れる。この下地膜の厚さは特に制限されるものではない が、本発明の目的を達成するには、通常数十~数千Åの 10 範囲とすることが好ましい。下地膜は、公知の湿式めっ き、無電解めっき、真空蒸着法、イオンプレーティング 法、CVD法、ゾルーゲル法等によって上記基材上に膜 形成することもできるが、後述するスパッタリング法に より成膜すれば、成膜に際して基材の耐熱性が問題とな らず、基材の材質の選択の余地が広がるので好適であ

【0008】光触媒膜としては、TiO2, ZnO, WO3, Fe2O3, SrTiO3等の金属酸化物膜が用いられる。ここで、光触媒膜の厚さは特に制限されるもので20はなく、光触媒体の用途等により種々選定することできるが、本発明の場合、上記下地膜の存在によって光触媒膜の触媒活性を良好に発揮するものであるので、数百~数千Åの比較的薄い光触媒膜の場合、特に触媒活性の向上という点において効果的である。なお、下地膜と光触媒膜との膜厚比は、特に制限されるものではないが、通常下地膜/光触媒膜=0.1~10程度とすると好適である。光触媒膜も上記下地膜と同様に、公知のバインダー固定法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法、ゾルーゲル法等の方法によって成膜することがで30きるが、スパッタリング法が好適に採用される。

【0009】以下、本発明の下地膜及び光触媒膜を成膜する方法として好適に採用されるスパッタリング法について述べる。

【0010】金属薄膜からなる下地膜を形成するスパッタリング法は、真空又は不活性ガス中で金属ターゲットを用いてスパッタリングを行うものであるが、ここで用いる金属ターゲットとしては、上述した金属薄膜の中で所望する金属薄膜を形成する金属である。

【0011】また、金属酸化物からなる下地膜を形成す 40 る(リアクティブ)スパッタリング法は、酸素分子を含むガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いて、これらを酸化させながらスパッタリングを行うものであるが、ここで用いる金属ターゲットとしては、上述した金属酸化物薄膜の中で所望する金属酸化物MeOx(MeはSi,Al,Mg,Be,Zr等の金属を示し、xは金属の種類によって異なるが、 $0\sim10$ 、好ましくは $0\sim5$ の範囲の正数であり、xは必ずしも金属の価数に相当していなくともよい)に対応したSi,Al,Mg,Be,Zr等の金属である。 50

【0012】また、光触媒膜の場合、金属ターゲットとしては、所望する金属酸化物MeOx(MedFe, W, SrTi, Ti, Zn等の金属を示し、xは金属の種類によって異なるが、 $0\sim10$ 、好ましくは $0\sim5$ の範囲の正数であり、xは必ずしも金属の価数に相当していなくともよい)に対応した金属であり、特には光触媒として優れた $TiO_2$ , ZnO,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrTiO_3$ 等に対応した金属であり、このような金属ターゲットを酸素分子を含むガスを含有する不活性ガス中で酸化させながらスパッタリングを行って、光触媒作用を有する金属酸化物膜からなる光触媒膜を形成する。

【0013】ここで、スパッタリング用の不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン等が用いられ、特に工業的に安価なアルゴンが好ましい。また、リアクティブスパッタリング法の場合、酸素分子を有するガス(酸化性ガス)を含有する不活性ガスの存在下で上記金属ターゲットより金属をスパッタさせ、所望の基材(下地膜の場合)又は下地膜(光触媒膜の場合)上にこのスパッタされた金属の酸化物膜を形成するものであるが、上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、空気、水等が挙げられ、通常は酸素が用いられる。なお、上記不活性ガスと酸化性ガスとの流量比(容量比)は適宜選定されるが、不活性ガス:酸化性ガス=100:0.1~100:1000の範囲とすることが好ましい。

【0014】本発明において、スパッタリング装置、リアクティブスパッタリング装置、スパッタリング圧力等のスパッタリング条件などは特に制限されず、公知の装置、条件を採用することができる。例えば、DCマグネトロンスパッタリング、対向スパッタリングなどの装置を用いることができ、またスパッタリング時の圧力は高真空下から大気圧下とすることができるが、通常1mTorr~1Torrの真空下で行われる。

【0015】なお、本発明の光触媒体は、基材としてプ ラスチックフィルムを使用し、その表面に上記下地膜を 成膜し、さらにその上に上記光触媒膜を形成した後に、 プラスチックフィルムの裏面に粘着加工を施したものと することもできる。このような光触媒体によれば、例え ば蛍光灯の反射板の表面に貼着することによって、既存 の蛍光灯にでも貼り替え可能に使用することができる。 この場合、プラスチックフィルムとしては、特に制限さ れないが、上記のような使用方法を考慮すれば、通常ポ リプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレ ート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等のプラスチ ックを厚さ数十~数百μm程度のフィルム状に成形した ものが好適に使用される。また、粘着加工としては、例 えば室内用品のような種々の対象物に上記プラスチック フィルムを貼り付けることができる限りその手段は特に 制限されるものではない。

【0016】本発明の光触媒体は、公知の光触媒体と同 50 様にして使用することができ、例えばこの光触媒体の表 面に光を照射することによって表面に形成された光触媒 膜が励起し、殺菌、脱臭等の作用を発揮するもので、水 浄化、空気浄化、消臭、油分の分解などに用いることが できるものである。この際、基材と光触媒膜との間に下 地膜が介在していることにより、基材が例えば有機系材 料からなる場合であっても基材が劣化することもなく長 時間使用することができ、また、例えば基材がアモルフ アスな材料からなる場合であっても光触媒膜の光触媒活 性を良好に発揮させることができる。

## [0017]

【発明の効果】本発明の光触媒体は、基材を劣化させる ことなく長時間使用することが可能であると共に、光触 媒膜の光触媒活性を良好に発揮させることができ、光触 媒膜が薄い場合であっても高い光触媒活性が得られる。

## [0018]

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具 体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限される ものではない。

【0019】〔実施例1, 比較例1〕4×5 (cm²) のポリエステル不織布を基材として使用し、この基材に 20

対し、対向スパッタリング法(ターゲット Ti)で、 不活性ガスとしてアルゴンガス5ml/分をスパッタ装 置内に流し、ガス圧5mTorr、ターゲット投入パワ -1.2kWで基材表面全体に5分成膜を行って、基材 上に3000ÅのTi薄膜からなる下地膜を形成した 後、対向スパッタリング法(ターゲット Ti)で、酸 化用ガスとして酸素5ml/分をアルゴンガス5ml/ 分とともにスパッタ装置内に流し、ガス圧5mTor r、ターゲット投入パワー1.2kWで基材表面に形成 された下地膜表面全体に60分成膜を行って、3000 AのTiO₂薄膜からなる光触媒膜を形成して実施例1 の光触媒体を得た。一方、実施例1において、下地膜を 介在させない以外は実施例1と同様にして基材表面全体 に光触媒膜を形成して比較例1の光触媒体を得た。

【0020】これらの光触媒体について、サンシャイン ウェザーメーターに500時間暴露する前後の光触媒体 の破壊強度を測定し、その破壊強度の変化を調べた。結 果を表1に示す。

[0021]

【表1】

	500時間暴露前後の破壊強度変化
実施例1(下地膜あり)	変化なし
比較例1 (下地膜なし)	変化あり

表 1 によれば、本発明の光触媒体は光暴露による基材の 劣化を防止することが認められる。

【0022】〔実施例2,比較例2〕実施例1におい て、基材として4×5(cm<sup>2</sup>)のパイレックスガラス を使用した以外は実施例1と同様にして実施例2の光触 30 媒体を得た。一方、比較例1において、基材として4× 5 (cm<sup>2</sup>) のパイレックスガラスを使用した以外は比 較例1と同様にして比較例2の光触媒体を得た。

【0023】これらの光触媒体を22mlのアマランス (赤色顔料)溶液(3mg/リットル)中に浸し、25 OW超高圧水銀灯(300nm以下をカット)を照射し て、その濃度変化を紫外ー可視分光光度計で測定し、ア マランスの分解率を求めた。結果を表2に示す。

[0024]

【表2】

	UV照射60分後のアマランス分解率
実施例 2 (下地膜あり)	97.1%
比較例 2 (下地膜なし)	89.8%

表2によれば、本発明の光触媒体は光触媒活性を良好に 発揮することが認められる。

【0025】〔実施例3, 比較例3〕4×5(cm²) のポリエステルフィルムを基材として使用し、この基材 に対し、対向スパッタリング法(ターゲット AI) で、不活性ガスとしてアルゴンガス5ml/分をスパッ タ装置内に流し、ガス圧5mTorr、ターゲット投入 パワー1. 0kWで基材表面全体に1分間成膜を行っ て、基材上に500ÅのAI薄膜からなる下地膜を形成 した後、対向スパッタリング法(ターゲット Ti) で、酸化用ガスとして酸素5ml/分をアルゴンガス5 ml/分とともにスパッタ装置内に流し、ガス圧5mT 50 解率を求めた。なお、基材のみについても同様の測定を

orr、ターゲット投入パワー1.2kWで基材表面に 形成された下地膜表面全体に60分間成膜を行って、3 000ÅのTiO₂薄膜からなる光触媒膜を形成して実 施例3の光触媒体を得た。一方、実施例3において、下 地膜を介在させない以外は実施例3と同様にして基材表 面全体に光触媒膜を形成して比較例3の光触媒体を得 た。

【0026】これらの光触媒体を22mlのアマランス 溶液(3mg/リットル)中に浸し、250W超高圧水 銀灯(300nm以下をカット)を照射して、その濃度 変化を紫外ー可視分光光度計で測定し、アマランスの分 行った。結果を表3に示す。

【表3】

## [0027]

	UV照射60分後のアマランス分解率
実施例3(下地膜あり)	88.2%
比較例3 (下地膜なし)	75.1%
基材のみ	0 %

表3によれば、本発明の光触媒体は光触媒活性を良好に 発揮することが認められる。

【0028】〔実施例4, 比較例4〕4×5 (cm²) のポリエステルフィルムを基材として使用し、この基材 に対し、対向スパッタリング法(ターゲット Sn O2) で、不活性ガスとしてアルゴンガス5ml/分を スパッタ装置内に流し、ガス圧5mTorr、ターゲッ ト投入パワー1.2kWで基材表面全体に5分成膜を行 って、基材上に3000ÅのSnO2薄膜からなる下地 膜を形成した後、対向スパッタリング法(ターゲット Ti)で、酸化用ガスとして酸素5ml/分をアルゴン ガス5ml/分とともにスパッタ装置内に流し、ガス圧 20 5mTorr、ターゲット投入パワー1.2kWで基材

表面に形成された下地膜表面全体に60分成膜を行っ 10 て、3000ÅのTiO2薄膜からなる光触媒膜を形成 して実施例4の光触媒体を得た。一方、実施例4におい て、下地膜を介在させない以外は実施例4と同様にして 基材表面全体に光触媒膜を形成して比較例4の光触媒体 を得た。

【0029】これらの光触媒体について、サンシャイン ウェザーメーターに500時間暴露する前後の光触媒体 の破壊強度を測定し、その破壊強度の変化を調べた。結 果を表4に示す。

[0030]

【表4】

	500時間暴露前後の破壊強度変化
実施例4(下地膜あり)	変化なし
比較例4 (下地膜なし)	変化あり

表4によれば、本発明の光触媒体は光暴露による基材の 劣化を防止することが認められる。

【0031】〔実施例5,比較例5〕実施例4におい て、基材として4×5(cm<sup>2</sup>)のパイレックスガラス を使用した以外は実施例4と同様にして実施例5の光触 媒体を得た。一方、比較例4において、基材として4× 5 (cm²) のパイレックスガラスを使用した以外は比 較例4と同様にして比較例5の光触媒体を得た。

【0032】これらの光触媒体を22mlのアマランス 溶液(3mg/リットル)中に浸し、250W超高圧水 銀灯(300nm以下をカット)を照射して、その濃度 変化を紫外ー可視分光光度計で測定し、アマランスの分 解率を求めた。結果を表5に示す。

[0033]

【表5】

	UV照射60分後のアマランス分解率
実施例5 (下地膜あり)	96.3%
比較例5 (下地膜なし)	89.8%

表5によれば、本発明の光触媒体は光触媒活性を良好に 40 1 光触媒体

発揮することが認められる。

2 基材

【図面の簡単な説明】

3 下地膜

【図1】本発明の構成を説明する断面図である。

4 光触媒膜

【符号の説明】

【図1】

